

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-236114**

(43)Date of publication of application : **13.09.1996**

(51)Int. Cl.

**H01M 4/58**

**C01G 53/00**

**H01M 4/02**

**H01M 10/40**

(21)Application number : **07-064975**

(71)Applicant : **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(22)Date of filing : **27.02.1995**

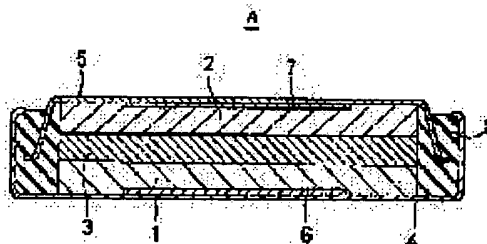
(72)Inventor : **NISHIDA NOBUMICHI  
SHOJI YOSHIHIRO  
JINNO MARUO  
NISHIO KOJI  
SAITO TOSHIHIKO**

### (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance charge/discharge cycle property by forming a film made of a specified metal oxide on the surface of a positive electrode.

CONSTITUTION: A positive electrode 1 using a lithium-transition metal composite oxide, on which a film of at least one oxide selected from the group comprising BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, and As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed, as an active material, and a negative electrode 2 are housed in a positive can 4 and a negative can 5 as a battery case through a separator 3 impregnated with a nonaqueous electrolyte. The positive electrode 1 is connected to the positive can 4 through a positive current collector 6, and the negative electrode 2 is connected to the negative can 5 through a negative current collector 7.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	14.03.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3172388
[Date of registration]	23.03.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to improvement of the positive electrode aiming at improving a charge-and-discharge cycle property in detail with respect to the lithium secondary battery which makes a lithium-transition-metals multiple oxide a positive active material.

[0002]

[Description of the Prior Art] When a lithium secondary battery does not need to take the decomposition voltage of water into consideration and selects a positive active material suitably in recent years, it is observed from it being possible to attain high-voltage-ization.

[0003] LiV 3O<sub>8</sub> since capacity is large as a typical positive active material of this kind of cell while it is easily producible, LiFeO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, and LiMn 2O<sub>4</sub> etc. -- the lithium-transition-metals multiple oxide is mainly used

[0004] However, there is a problem that it is not that whose charge-and-discharge cycle property is the grade to which satisfaction goes enough [ yet practically ] in the lithium secondary battery which used the lithium-transition-metals multiple oxide as a positive active material. Since the positive electrode where this makes a lithium-transition-metals multiple oxide a positive active material has surface high activity, it is because the electrolytic solution (nonaqueous electrolyte) decomposes on a positive-electrode front face.

[0005] The place which this invention is made to solve this problem and is made into the purpose is by suppressing decomposition of the electrolytic solution on the front face of a positive electrode to offer the lithium secondary battery excellent in the charge-and-discharge cycle property.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The lithium secondary battery (this invention cell) concerning this invention for attaining the above-mentioned purpose is a lithium secondary battery equipped with the positive electrode which makes a lithium-transition-metals multiple oxide an active material, and is BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, aluminum 2O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, and As 2O<sub>3</sub> to the front face of the aforementioned positive electrode. Or it is characterized by forming the coat which consists of two or more sorts of such mixture.

[0007] As the above-mentioned lithium-transition-metals multiple oxide, they are LiV 3O<sub>8</sub>, LiFeO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, and LiMn 2O<sub>4</sub>. It is illustrated. When obtaining the cell excellent in especially the charge-and-discharge cycle property, especially the lithium-transition-metals multiple oxide expressed with general formula LiX nickel 1-y Coy Oz (however, 0 < x < 1.3, 0 <= y <= 1, 1.8 < z < 2.2) is desirable.

[0008] When obtaining the cell excellent in the charge-and-discharge cycle property especially as the above-mentioned coat, especially the coat that consists of BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO(s), or two or more sorts of such mixture is desirable.

[0009] As a method for forming the above-mentioned coat, CVD (Chemical Vapor Deposition), a vacuum deposition, and sputtering are illustrated.

[0010] The feature of this invention is in the point in which the specific coat was formed on the front face of the positive electrode which makes a lithium-transition-metals multiple oxide an active material. So, it is possible to use especially various material which is conventionally proposed as an object for lithium secondary batteries, or is used about other members which constitute a cell, such as negative-electrode material and nonaqueous electrolyte, without a limit.

[0011] For example, as a negative-electrode material, occlusion and the matter which can be emitted, or a metal lithium can be electrochemically used for a lithium ion. As occlusion and matter which can be emitted, a carbon material and lithium alloys (a lithium-aluminium alloy, a lithium-lead alloy, lithium-tin alloy), such as a graphite, corks, and an organic substance baking object, are electrochemically illustrated in a lithium ion.

[0012] As a solvent of nonaqueous electrolyte, moreover, ethylene carbonate, vinylene carbonate, A high dielectric constant solvent, and these and diethyl carbonate, such as propylene carbonate, A mixed solvent with low boiling point solvents, such as dimethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, and ethoxy methoxyethane, as this solute LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>, LiN (CF<sub>3</sub> SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiBF<sub>4</sub>, and LiAsF<sub>6</sub> It is illustrated, respectively.

[0013]

[Function] Since the coat which consists of a specific metallic oxide is formed in the front face of a positive electrode, the reaction of a lithium-transition-metals multiple oxide and the electrolytic solution stops being able to happen easily, and

decomposition of the electrolytic solution in the front face of a positive electrode is suppressed.

[0014]

[Example] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following example at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

[0015] (Examples 1-10)

[Positive electrode] LiOH and nickel(OH)<sub>2</sub> Co<sub>2</sub> (OH) It mixes with a mortar by the mole ratio 2:1:1, heat-treats by 750 degreeC under dry air atmosphere for 20 hours, and is in Ishikawa style \*\*, a mortar grinds, and it is LiNi<sub>0.5</sub> Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> of 5 micrometers of mean particle diameters. It obtained.

[0016] subsequently, LiNi<sub>0.5</sub> Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> as this positive active material The acetylene black as an electric conduction agent, and the polyvinylidene fluoride as a binder the weight ratio 90:6:4 -- mixing -- a positive electrode -- a mixture -- preparing -- this positive electrode -- a mixture -- 2 t/cm<sup>2</sup> After carrying out pressurization molding by \*\*\*\*\* at the shape of a disk with a diameter of 20mm, it heat-treated by 250 degreeC for 2 hours, and the positive electrode (A) was produced (examples 1-9).

[0017] Moreover, it is LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a positive active material. The positive electrode (B) was produced like the above except having used it (example 10).

[0018] Subsequently, sputtering of the following conditions was performed and the coat with a thickness of about 1 micrometer it is thin from the various metallic oxides shown in Table 1 was formed in the above-mentioned positive electrode (A) or the front face of (B). In addition, the thickness (the amount of support of a metallic oxide) of a coat was controlled in sputtering time.

[0019] (Conditions of sputtering)

degree of vacuum: -- 1x10<sup>-7</sup>-torr (torr) argon (Ar) \*\*: -- 1x10 to 5 torrs [0020]

[Table 1]

電池	正極の種類	被膜形成材料	1 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	400 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
BA 1	(A)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	118	77
BA 2	(A)	CeO <sub>2</sub>	151	121	80
BA 3	(A)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152	118	78
BA 4	(A)	BeO <sub>2</sub>	153	138	90
BA 5	(A)	MgO	152	139	91
BA 6	(A)	CaO	152	137	90
BA 7	(A)	SrO	151	138	91
BA 8	(A)	BaO	150	136	91
BA 9	(A)	ZnO	151	135	89
BA10	(B)	ZnO	128	81	63
BC 1	(A)	—	152	46	30
BC 2	(B)	—	130	52	40

[0021] [Negative electrode] The metal lithium rolled plate of predetermined thickness was pierced with a diameter of 20mm in the shape of a disk, and the negative electrode was produced.

[0022] [Nonaqueous electrolyte] To the mixed solvent of the volume ratio 1:1 of ethylene carbonate and diethyl carbonate, the 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium was melted 1M (a mol/liter), and nonaqueous electrolyte was prepared to it.

[0023] [Assembly of a cell] this invention cells bus available1-bus available10 of a flat form were assembled using the above positive/negative pole and nonaqueous electrolyte (cell size : 3.0mm in the diameter of 24.0mm, thickness). In addition, as separator, the fine porous membrane made from polypropylene was used, and previous nonaqueous electrolyte was infiltrated into this.

[0024] Drawing 1 is the cross section showing the produced this invention cell typically, and this invention cell A of illustration consists of the separator 3 which estranges mutually a positive electrode (thing in which the coat which consists of a specific metallic oxide was formed on the positive electrode (A) or the front face of (B).) 1, a negative electrode 2, and these two electrodes 1 and 2, the positive-electrode can 4, the negative-electrode can 5, the positive-electrode charge collector 6, a negative-electrode charge collector 7, insulating packing 8 made from polypropylene, etc.

[0025] The positive electrode 1 and the negative electrode 2 are contained in the cell case where counter through the separator 3 which sank in and the right negative-electrode cans 4 and 5 form nonaqueous electrolyte. Through the

positive-electrode charge collector 6, with the positive-electrode can 4, a negative electrode 2 can be connected to the negative-electrode can 5 through the negative-electrode charge collector 7, and a positive electrode 1 can take out now the chemical energy produced inside the cell to the exterior as electrical energy again from the ends child of the positive-electrode can 4 and the negative-electrode can 5.

[0026] (Examples 1 and 2 of comparison) The comparison cells BC1 and BC2 were assembled like examples 1-10 except having not formed a coat on the surface of the positive electrode. However, a positive electrode (A) is used for the comparison cell BC1, and the comparison cell BC2 uses a positive electrode (B).

[0027] [Charge-and-discharge cycle property] It is current density 1 mA/cm<sup>2</sup> about this invention cells bus available1-bus available10 and the comparison cell 1 and BC 2. Current density 3 mA/cm<sup>2</sup> after charging to 4.3 V The charge-and-discharge cycle examination which makes 1 cycle the process which discharges to 2.5 V was performed, and the charge-and-discharge cycle property was investigated. The service capacity of 1 cycle eye of each cell, the service capacity of a 400 cycle eye, and a capacity maintenance factor [capacity maintenance-factor (%) = (service capacity of service-capacity / 1 cycle eye of 400 cycle eye) x 100] are shown in previous Table 1.

[0028] As shown in Table 1, this invention cells bus available1-bus available10 in which the specific coat was formed on the positive-electrode front face have a large capacity maintenance factor compared with the comparison cells BC1 and BC2 which did not form a coat in the positive-electrode front face. Especially the capacity maintenance factor of [ bus available4-bus available9 ] this invention cells bus available1-bus available9 with the especially same positive electrode is large. This shows that BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, or ZnO is desirable especially as a coat formation material. Moreover, as a positive active material from comparison with this invention cell bus available 9 and this invention cell bus available 10, it is LiMn 2O<sub>4</sub>. LiNi<sub>0.5</sub> Co 0.5O<sub>2</sub> It turns out that it is desirable to use the lithium-transition-metals multiple oxide expressed with formula LiX nickel<sub>1-y</sub> Coy Oz (however, 0 < x < 1.3, 0 <= y <= 1, 1.8 < z < 2.2) represented.

[0029] At the above-mentioned example, it is LiNi<sub>0.5</sub> Co 0.5O<sub>2</sub> as a lithium-transition-metals multiple oxide. Or LiMn 2O<sub>4</sub> Although it was used, this invention can apply various lithium-transition-metals multiple oxides to the lithium secondary battery made into a positive active material.

[0030] Moreover, although the case where this invention was applied to the lithium secondary battery of a flat form was mentioned as the example and the above-mentioned example explained it, there is especially no limit in the configuration of this invention cell.

[0031]

[Effect of the Invention] Since decomposition of nonaqueous electrolyte cannot take place easily on the surface of a positive electrode at the time of charge, this invention cell is excellent in a charge-and-discharge cycle property.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-236114

(43)公開日 平成8年(1996)9月13日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
C 0 1 G 53/00			C 0 1 G 53/00	A
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平7-64975	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日	平成7年(1995)2月27日	(72)発明者	西田 伸道 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72)発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72)発明者	神野 丸男 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【構成】リチウム-遷移金属複合酸化物を活物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記正極の表面に、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が形成されている。

【効果】本発明電池は、充電時に正極の表面で非水電解液の分解が起こりにくいので、充放電サイクル特性に優れる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記正極の表面に、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記正極の表面に、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、式  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$  (但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ ) で表されるものである請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性物質とするリチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性を改善することを目的とした、正極の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要がなく、正極活性物質を適宜選定することにより高電圧化を達成することが可能であることから、注目されつつある。

【0003】この種の電池の代表的な正極活性物質としては、容易に作製することができるとともに、容量が大きいことから、LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、LiFeO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などのリチウム-遷移金属複合酸化物が主に使用されている。

【0004】しかしながら、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性物質として使用したリチウム二次電池には、充放電サイクル特性が未だ実用上充分満足の行く程度のものではないという問題がある。これは、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性物質とする正極は表面の活性が高いために、正極表面で電解液(非水電解液)が分解することによるものである。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、正極表面での電解液の分解を抑制することにより、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)は、リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極を備えるリチウム二次電池であって、前記正極の表面に、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al<sub>2</sub>

2

O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が形成されていることを特徴とする。

【0007】上記リチウム-遷移金属複合酸化物としては、LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、LiFeO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が例示される。充放電サイクル特性に特に優れた電池を得る上で、一般式  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$  (但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ ) で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物が特に好ましい。

【0008】上記被膜としては、充放電サイクル特性に特に優れた電池を得る上で、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が特に好ましい。

【0009】上記被膜を形成するための方法としては、CVD (Chemical Vapor Deposition)、蒸着法、スパッタリングが例示される。

【0010】本発明の特徴は、リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極の表面に特定の被膜を形成した点にある。それゆえ、負極材料、非水電解液など、電池を構成する他の部材については、従来リチウム二次電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0011】例えば、負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを使用することができる。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料及びリチウム合金(リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金)が例示される。

【0012】また、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒や、これらとジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が、同溶質としては、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>が、それぞれ例示される。

## 【0013】

【作用】正極の表面に特定の金属酸化物からなる被膜が形成されているので、リチウム-遷移金属複合酸化物と電解液との反応が起こりにくくなり、正極の表面での電解液の分解が抑制される。

## 【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

## 【0015】(実施例1~10)

【正極】LiOHとNi(OH)<sub>2</sub>・Co(OH)<sub>2</sub>とを

モル比2:1:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、平均粒径5 $\mu$ mのLiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>を得た。

【0016】次いで、この正極活物質としてのLiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を2トン/cm<sup>2</sup>の成型圧で直径20mmの円盤状に加圧成型した後、250°Cで2時間熱処理して正極

(A)を作製した(実施例1~9)。

【0017】また、正極活物質としてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を\*

\*使用したこと以外は上記と同様にして、正極(B)を作製した(実施例10)。

【0018】次いで、下記の条件のスパッタリングを行って、上記正極(A)又は(B)の表面に、表1に示す種々の金属酸化物からなる厚さ約1 $\mu$ mの被膜を形成した。なお、被膜の厚み(金属酸化物の担持量)はスパッタリング時間で制御した。

【0019】(スパッタリングの条件)

真空度:1 $\times$ 10<sup>-7</sup>トル(torr)

アルゴン(Ar)圧:1 $\times$ 10<sup>-5</sup>トル

【0020】

【表1】

電池	正極の種類	被膜形成材料	1サイクル目の放電容量(mAh/g)	400サイクル目の放電容量(mAh/g)	容量維持率(%)
BA1	(A)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	116	77
BA2	(A)	CeO <sub>2</sub>	151	121	80
BA3	(A)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152	118	78
BA4	(A)	BeO <sub>2</sub>	153	138	90
BA5	(A)	MgO	152	139	91
BA6	(A)	CaO	152	137	90
BA7	(A)	SrO	151	138	91
BA8	(A)	BaO	150	136	91
BA9	(A)	ZnO	151	135	89
BA10	(B)	ZnO	128	81	63
BC1	(A)	—	152	46	30
BC2	(B)	—	130	52	40

【0021】〔負極〕所定の厚みの金属リチウム圧延板を直径20mmの円盤状に打ち抜いて負極を作製した。

【0022】〔非水電解液〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを1M(モル/リットル)溶かして非水電解液を調製した。

【0023】〔電池の組立〕以上の正負極及び非水電解液を用いて扁平形の本発明電池BA1~BA10を組み立てた(電池寸法:直径24.0mm、厚さ3.0mm)。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0024】図1は、作製した本発明電池を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池Aは、正極(正極(A)又は(B)の表面に特定の金属酸化物からなる被膜を形成したもの。)1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

【0025】正極1及び負極2は、非水電解液を含浸し※50

※たセパレータ3を介して対向して正負極缶4、5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、又負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得ようになっている。

【0026】(比較例1、2)正極の表面に被膜を形成しなかったこと以外は実施例1~10と同様にして、比較電池BC1、BC2を組み立てた。但し、比較電池BC1は、正極(A)を使用したものであり、比較電池BC2は正極(B)を使用したものである。

【0027】〔充放電サイクル特性〕本発明電池BA1~BA10及び比較電池BC1、2について、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>で4.3Vまで充電した後、電流密度3mA/cm<sup>2</sup>で2.5Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、充放電サイクル特性を調べた。各電池の1サイクル目の放電容量、400サイクル目の放電容量及び容量維持率〔容量維持率(%)=(400サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量) $\times$ 100〕を先の表1に示す。



5

【0028】表1に示すように、正極表面に特定の被膜を形成した本発明電池BA1～BA10は、正極表面に被膜を形成しなかった比較電池BC1、BC2に比べて、容量維持率が大きい。特に、正極が同じ本発明電池BA1～BA9のうちBA4～BA9の容量維持率が特に大きい。このことから、被膜形成材料としてはBeO、MgO、CaO、SrO、BaO又はZnOが特に好ましいことが分かる。また、本発明電池BA9と本発明電池BA10との比較から、正極活物質としては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ よりも $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ に代表される式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ （但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ ）で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物を使用することが好ましいことが分かる。

【0029】上記実施例では、リチウム-遷移金属複合酸化物として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用した。本発明は、種々のリチウム-遷移金

6

属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0030】また、上記実施例では、本発明を扁平形のリチウム二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明電池の形状に特に制限はない。

【0031】

【発明の効果】本発明電池は、充電時に正極の表面で非水電解液の分解が起こりにくいので、充放電サイクル特性に優れる。

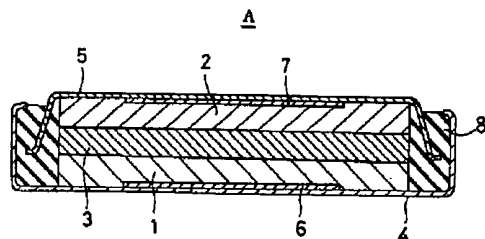
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てた扁平形のリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内